

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-059338**

(43)Date of publication of application : **09.03.1993**

(51)Int.Cl. **C09J133/10**
C08K 5/3412
C08L 33/02
C08L 33/10

(21)Application number : **03-219848** (71)Applicant : **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **30.08.1991** (72)Inventor : **NAGANO MOTOI**
MARUYAMA HIROKAZU

(54) TACK AGENT COMPOSITION, TACK PROCESSED PRODUCT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title product excellent in weatherability, reactivity and adhesivity by incorporating a specific tack agent composition with water, an alcohol with a boiling point within a specified range, etc.

CONSTITUTION: The objective tack processed product can be obtained by incorporating (A) a tack agent composition comprising (1) 100 pts.wt. of a (meth)acrylic ester copolymer containing in the molecule carboxyl group and (2) at least one kind of crosslinking agent selected from pref. 0.01-2 pts.wt. of an aziridine- based crosslinking agent and pref. 0.001-5 pts.wt. of a metallic crosslinking agent (e.g. polyvalent metal chelating compound) with (B) pref. 0.1-10 pts.wt. of water and (C) pref. 0.05-2 pts.wt. of at least one kind of compound selected from alcohols 100-250°C in boiling point (e.g. n-butyl alcohol) and primary or secondary amines.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A cross linking agent more than a kind chosen from a group which uses an acrylic ester (meta) system copolymer containing a carboxyl group as the main ingredients, and becomes intramolecular from an aziridine system cross linking agent or a metal system cross linking agent, A solvent type pressure sensitive adhesive composition containing a compound more than a kind chosen from a group which water and the boiling point become from alcohol, the 1st class, or secondary amine which is 100-250 **.

[Claim 2] Adhesion processed goods using a pressure sensitive adhesive composition of claim 1.

[Claim 3] An acrylic ester (meta) system copolymer which contains a carboxyl group in intramolecular is used as the main ingredients, In a method of manufacturing adhesion processed goods using a pressure sensitive adhesive composition containing a cross linking agent more than a kind chosen from a group which consists of an aziridine system cross linking agent or a metal system rack agent, A manufacturing method of adhesion processed goods adding a compound more than a kind chosen from a group which consists of water, alcohol whose boiling point is 100-250 **, the 1st class, or secondary amine beforehand into this pressure sensitive adhesive composition.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of an acrylic pressure sensitive adhesive composition, adhesion processed goods, and adhesion processed goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in an adhesive property, weatherability, and endurance, acrylic pressure sensitive adhesive is being used instead of conventional crude rubber or synthetic rubber system binder.

[0003] Generally, by introducing into a chain the functional group which can contribute to bridge construction, by cross linking agents, such as melamine or an isocyanate, this acrylic pressure sensitive adhesive heightens cohesive force, and is used as a binder. These conventional cross linking agents have late reactivity with acrylic resin, and in order for crosslinking reaction to take an elevated temperature or a long time, there is a problem that productivity is bad.

[0004] Using a reactant high aziridine system cross linking agent and metal system cross linking agent as a cross linking agent of acrylic resin these days is proposed. Since reactivity is too high although crosslinking reaction can be ended at low temperature in a short time when these cross linking agents are used, in order to form the structure of cross linkage promptly after desiccation, mobility is lost, the adhesion to a substrate worsens, and there is a fault that the adhesive strength of a substrate and an adhesive layer is weak, and a service condition is limited.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This application cancels the conventional problem like the above, and provides the manufacturing method of the acrylic pressure sensitive adhesive composition in which the adhesion to an adhesion processed-goods substrate has moreover been improved, adhesion processed goods, and adhesion processed goods using a cross linking agent with high reactivity to acrylic resin.

[0006]

[A means for a technical problem to be solved] The cross linking agent more than a kind chosen from the group which the invention of this application according to claim 1 uses as the main ingredients the acrylic ester (meta) system copolymer which contains a carboxyl group in intramolecular, and consists of an aziridine system cross linking agent or a metal system cross linking agent, It is a solvent type pressure sensitive adhesive composition containing the compound more than a kind chosen from the group which water and the boiling point become from alcohol, the 1st class, or secondary amine which is 100-250 °C.

[0007]The inventions of this application according to claim 2 are the adhesion processed goods which used the pressure sensitive adhesive composition of claim 1. The invention of this application according to claim 3 uses as the main ingredients the acrylic ester (meta) system copolymer which contains a carboxyl group in intramolecular. In the method of manufacturing adhesion processed goods using the pressure sensitive adhesive composition containing the cross linking agent more than a kind chosen from the group which consists of an aziridine system cross linking agent or a metal system rack agent. It is a manufacturing method of the adhesion processed goods which add the compound more than a kind chosen from the group which consists of water, alcohol whose boiling point is 100-250 **, the 1st class, or secondary amine beforehand into this pressure sensitive adhesive composition.

[0008]It is obtained by carrying out copolymerization of the vinyl compound which has a carboxyl group to the acrylic acid alkyl ester which has an alkyl group of the carbon numbers 1-12 (meta) as acrylic resin used in this application.

[0009](Meta) As acrylic ester, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, hexyl acrylate, 2 - ethylhexyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, lauryl KURIRETO, etc. are used suitably, for example. Methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, isopropyl acrylate, 2 - ethylhexyl acrylate, butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, isobutyl methacrylate, lauryl methacrylate, etc. can be made into a copolymer component.

[0010]As a vinyl compound which has a carboxyl group, carboxyl group content monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, fumaric acid, and maleic acid, etc. are mentioned.

[0011]0.05 to 20% of the weight of the whole monomer which constitutes an acrylic resin is preferred for the content ratio of the vinyl compound which has a carboxyl group. Styrene, alpha - methylstyrene, vinyl propionate, vinyl acetate, 2 - hydroxy methacrylate, 2 - hydroxypropyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, N-methylolacrylamide, acrylonitrile, etc. can be made into a copolymer component.

[0012]The aziridine system cross linking agent used in this application, It is a compound which has an aziridiny group or two or more substitution aziridiny groups at least in one molecule, for example, N and N' - hexamethylene - 1 and 6 - screw (1 - aziridine carboxyamide).

Trimethylolpropane - Tori - beta - aziridiny propionate, Screw iso phthloyl -1- (2 - methylaziridine) and Tori - 1 - aziridiny phosphine oxide, N and N' - diphenylmethane - 4 and 4' -- a - screw (1 - aziridine carboxyamide). N and N' - toluene - 2, 4 - screw (1 - aziridine carboxyamide), tris - 1 - (2 - methylaziridine) phosphine, trimethylolpropane - Tori - beta - (2 methylaziridine) propionate, etc. are mentioned. Two or more sorts of these aziridine system

cross linking agents may be used together.

[0013]The content of an aziridine system cross linking agent is used in the range of 0.01 - the amount part of duplexs to acrylic resin 100 weight section. When content is less than 0.01 weight sections, bridge construction is not enough and the cohesive force of a binder is not obtained. When exceeding the amount part of duplexs, bridge construction will progress too much and adhesive power will decline extremely.

[0014]The metal system cross linking agent used in this application is metal chelate compound of ** value, for example, as a metallic component, They are mentioned by Zn, Cd, Co, nickel, Cu, Ca, Sn, Ba, Ti, Cr, Mn, aluminum, Si, Pb, Zr, Mo, W, etc., and as a chelate ingredient, Acetylene, methyl-acetoacetate, ethyl acetoacetate, ethyl lactate, methyl-salicylate, tartaric acid methyl, and 4 - hydroxy - 4 - methyl - 2 - pentanone, diethanolamine, N, and N - diethylethanolamine, malonic acid diethylester, etc. are mentioned.

[0015]The content of a metal system cross linking agent is used in the range of 0.001 to 5 weight section to acrylic resin 100 weight section. When content is less than 0.001, bridge construction is not enough and the cohesive force of a binder is not obtained. When exceeding five weight sections, bridge construction will progress too much and adhesive power will decline extremely.

[0016]In this application, two or more kinds can be used together out of an aziridine system cross linking agent and a metal system cross linking agent. It is hard to decide the content ratio in the case of using together an aziridine system cross linking agent and a metal system cross linking agent generally, and the experiment should determine it beforehand in the range which does not exceed each maximum.

[0017]As the alcohol used in this application, or amine, Alcohol and amine whose boiling point is 100-250 ** are mentioned. For example, isoamyl alcohol, hexyl alcohol, heptanol, Divalent alcohol, such as octanol, nonyl alcohol, decanol, and cyclohexanol, Amine compounds of the 1st class or the 2nd class, such as dihydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, and hexandiol, JI - n - propylamine, aniline, and ethanolamine, are mentioned, and two or more sorts of compounds may be used together out of these compounds including water.

[0018]The content of alcohol and/or amine is used in the range of 0.05 - the amount part of duplexs to acrylic resin 100 weight section. when content is less than 0.05 weight sections, the adhesion improvement effect to a substrate is not enough, and when exceeding the amount part of duplexs, evaporating of alcohol and amine becomes insufficient by a drying process, and it has an adverse effect on adhering object nature.

[0019]The content of water is used in the range of 0.1 to 10 weight section to acrylic resin 100

weight section. It is necessary to decide by preliminary experiment in the range which does not exceed each maximum also about the content ratio in the case of using water, and alcohol and amine together.

[0020]In addition, in this application, tackifiers, such as rosin system resin, petroleum resin, terpene resin, coumarone resin, indene resin, and phenol resin, various colorant, an antiaging agent, a bulking agent, etc. other than the above may be mixed.

[0021]

[Function]One or more sorts of cross linking agents chosen as resin having carboxyl groups from an aziridine system cross linking agent or a metal system cross linking agent in this invention, Water, alcohol, and amine configurate in the carboxyl group which is a point of acrylic resin constructing a bridge by containing one or more sorts of compounds chosen from amine of water, alcohol of 100-250 °C of boiling points, the 1st class, or the 2nd class. Since it is a high boiling point, speed is slow also in a drying zone. The reaction speed to the point of the acrylic resin of an aziridine system cross linking agent or a metal system cross linking agent constructing a bridge falls, and the adhesion to a substrate is improved by these things.

[0022]

[Example]Hereafter, an example explains this invention.

The manufacturing temperature meter of an example 1(1) (meta) acrylic-ester system copolymer, An agitator, a condenser tube, and a tap funnel to the reactor which it had n-butyl acrylate 70 weight section, After nitrogen gas replaced the air in a vessel, teaching and stirring 2 - ethylhexyl acrylate 28.5 weight section, acrylic acid 1.5 weight section, lauryl mercaptan 0.2 weight section, and ethyl acetate 80 weight section, temperature up was carried out and it was made to flow back till the boiling point of a system. Subsequently, from the tap funnel, divided into five, and supply ethyl acetate solution of benzoyl peroxide 0.1 weight section 5 weight section, it was made to react for every hour, it riped by having maintained the reflux condition for after [a 5 minute crack injection] 3 hours, and the copolymer solution was obtained.

[0023](2) Tackifier (Arakawa chemicals company make: trade name "super ester A-115") 20 weight section of a rosin system and ethyl acetate 65 weight section were added to the manufacture above-mentioned copolymer solution of the binder solution, it dissolved in it, and the binder solution was obtained. Viscosity [in / in the solid content of this solution / 45.0 % of the weight and 20 °C] was 5000 cps.

[0024](3) solid content 100 weight section of the manufacture binder solution of adhesive tape -- N as an aziridine system cross linking agent, and N' - hexamethylene - with 1 and 6 - bis(1 - aziridine carboxamide)(Sogo Pharmaceutical [Co., Ltd.] make: trade name "HDU") 0.1 weight

section. Apply to a PET film with a thickness [as a substrate] of 25 micrometers what mixed n - butyl alcohol 1 weight section so that it may become coating amount 30 g/m², and made it dry for 4 minutes at 110 **, it was made to recuperate for one day by 20 ** and 65%RH, and adhesive tape was manufactured.

[0025](4) After sticking the tape on the board of adhesive examination SUS304 and passing for 20 minutes at 80 **, according to JIS Z0237, shearing holdout was examined under 80 ** conditions. Adhesion area was performed at 20x20 mm, and load was performed on 1-kg conditions. The result is shown in Table 1. What exfoliates and falls according to the interface of a substrate and an adhesive layer in less than 1 hour considered it as the adhesion defect (x), and what is held for 1 hour or more was taken as adhesion fitness (O).

Instead of example 2 alcohol, except having added amyl amine 1 weight section, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

HDU0.1 weight section as an example 3 aziridine system cross linking agent is made into 0.2 weight sections, n - butyl alcohol 1 weight section was made into n-octanol 0.2 weight section, except having used the substrate as a 25-micrometer extension polypropylene (OPP) film, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1. Acetylacetone aluminum salt 0.3 weight section as a metal system cross linking agent is added instead of an example 4 aziridine system cross linking agent, n - butyl alcohol 1 weight section was made into n-octanol 0.2 weight section, except having made the substrate into the polyethylene foam of 15 time foaming of 5-mm thickness, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

Instead of an example 5 aziridine system cross linking agent, zinc acetate 0.5 weight section of a metal system cross linking agent is added, n - butyl alcohol 1 weight section was made into n-octanol 0.2 weight section, except having used the substrate as a 25-micrometer OPP film, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

HDU0.1 weight section as an example 6 aziridine system cross linking agent except having used together HDU0.05 weight section as an aziridine system cross linking agent, and acetylacetone aluminum salt 0.05 weight section as a metal system cross linking agent, Adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

Instead of 7n of examples-butyl alcohol 1.0 weight section, except having used together n-butyl

alcohol 0.5 weight section and amyl amine 0.5 weight section, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

Except not mixing 1n of comparative example - butyl alcohol, adhesive tape was manufactured like Example 1 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

Except not mixing 2n of comparative example - octanol, adhesive tape was manufactured like Example 3 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

Except not mixing 3n of comparative example - octanol, adhesive tape was manufactured like Example 4 and shearing holdout was examined. The result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

	架橋剤		添加剤		基材	密着性
	種類	添加量	種類	添加量		
実施例 1	H DU	0.1 重量部	n-ブチルアルコール	1.0 重量部	PET	○
実施例 2	H DU	0.1 "	アミン	1.0 "	PET	○
実施例 3	H DU	0.2 "	n-オクタノール	0.2 "	OPP	○
実施例 4	アセチルアセトンAl塩	0.3 "	n-オクタノール	0.2 "	発泡体	○
実施例 5	酢酸亜鉛	0.5 "	n-オクタノール	0.2 "	OPP	○
実施例 6	H DU アセチルアセトンAl塩	0.05 "	n-ブチルアルコール	1.0 "	PET	○
実施例 7	H DU	0.1 "	n-ブチルアルコール	0.5 "	PET	○
比較例 1	H DU	0.1 "	—	—	PET	×
比較例 2	H DU	0.2 "	—	—	OPP	×
比較例 3	アセチルアセトンAl塩	0.3 "	—	—	発泡体	×

○：基材と粘着剤層の界面で剝離なし
×：基材と粘着剤層の界面で剝離し落下

[0027] In the case of the comparative example, adhesion was all bad to adhesion being improved by each in the case of the example of this application so that clearly also from Table

1.

[0028]

[Effect]In the invention of this invention, it has composition like **.

Therefore, the reactant high aziridine system cross linking agent and metal system cross linking agent to acrylic resin containing a carboxyl group are used, And the acrylic pressure sensitive adhesive composition and adhesion processed goods with which the adhesion to a substrate has been improved by operation of the water used together, alcohol, or amine can be provided, and acrylic adhesion processed goods can be manufactured.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-59338

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 133/10	J D C	7242-4 J		
C 0 8 K 5/3412	K J Z	7167-4 J		
C 0 8 L 33/02	L H V	7242-4 J		
33/10	L H X	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-219848

(22) 出願日 平成3年(1991)8月30日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 長野 基

大阪府堺市浜寺諏訪森町西4-357

(72) 発明者 丸山 博和

大阪府堺市新金岡町1-3-19-103

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物、粘着加工品および粘着加工品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 カルボキシル基を含有するアクリル系樹脂への反応性が高い架橋剤を用い、しかも粘着加工品基材への密着性が改善されたアクリル系粘着剤組成物、粘着加工品および粘着加工品の製造方法を提供する。

【構成】 カルボキシル基を含有するアクリル系樹脂溶液の固形分100重量部に、N、N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)0.1重量部と、n-ブチルアルコール1重量部とを含有するアクリル系粘着剤組成物とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にカルボキシル基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を主成分とし、アジリジン系架橋剤または金属系架橋剤からなる群より選ばれる一種以上の架橋剤と、水、沸点が100～250℃であるアルコールまたは1級もしくは2級アミンからなる群より選ばれる一種以上の化合物とを含有することを特徴とする溶剤型粘着剤組成物。

【請求項2】 請求項1の粘着剤組成物を用いたことを特徴とする粘着加工品。

【請求項3】 分子内にカルボキシル基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を主成分とし、アジリジン系架橋剤または金属系架橋剤からなる群より選ばれる一種以上の架橋剤を含有した粘着剤組成物を用いて粘着加工品を製造する方法において、該粘着剤組成物中に予め、水、沸点が100～250℃であるアルコールまたは1級もしくは2級アミンからなる群より選ばれる一種以上の化合物を添加することを特徴とする粘着加工品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル系の粘着剤組成物、粘着加工品および粘着加工品の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アクリル系粘着剤は、接着性、耐候性および耐久性に優れているので、従来の天然ゴムまたは合成ゴム系粘着剤に代わって使用されつつある。

【0003】一般に、このアクリル系粘着剤は、分子鎖中に架橋に寄与し得る官能基を導入することにより、メラミンまたはイソシアネート等の架橋剤で凝集力を高めて粘着剤として使用される。これらの従来の架橋剤はアクリル系樹脂との反応性が遅く、架橋反応に高温あるいは長時間を要するため、生産性が悪いという問題点がある。

【0004】最近、アクリル系樹脂の架橋剤として、反応性の高いアジリジン系架橋剤や金属系架橋剤を用いることが提案されている。これらの架橋剤を用いると、低温で短時間に架橋反応を終了することができるが、反応性が高過ぎるので、乾燥後直ちに架橋構造を形成するため流動性がなくなり、基材への密着性が悪くなり、基材と粘着剤層の接着力が弱く、使用条件が限定されるという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本願は、上記の如き従来の問題点を解消し、アクリル系樹脂への反応性が高い架橋剤を用い、しかも粘着加工品基材への密着性が改善されたアクリル系の粘着剤組成物、粘着加工品および粘着加工品の製造方法を提供する。

【0006】

2

【課題が解決するための手段】本願の請求項1に記載の発明は、分子内にカルボキシル基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を主成分とし、アジリジン系架橋剤または金属系架橋剤からなる群より選ばれる一種以上の架橋剤と、水、沸点が100～250℃であるアルコールまたは1級もしくは2級アミンからなる群より選ばれる一種以上の化合物とを含有する溶剤型粘着剤組成物である。

【0007】本願の請求項2に記載の発明は、請求項1の粘着剤組成物を用いた粘着加工品である。本願の請求項3に記載の発明は、分子内にカルボキシル基を含有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を主成分とし、アジリジン系架橋剤または金属系架橋剤からなる群より選ばれる一種以上の架橋剤を含有した粘着剤組成物を用いて粘着加工品を製造する方法において、該粘着剤組成物中に予め、水、沸点が100～250℃であるアルコールまたは1級もしくは2級アミンからなる群より選ばれる一種以上の化合物を添加する粘着加工品の製造方法である。

【0008】本願において使用するアクリル系樹脂としては、炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、カルボキシル基を有するビニル化合物を共重合して得られる。

【0009】（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好適に用いられる。また、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等を共重合成分とすることができる。

【0010】カルボキシル基を有するビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマー等が挙げられる。

【0011】カルボキシル基を有するビニル化合物の含有割合は、アクリル樹脂を構成するモノマー全体の0.05～20重量%が好適である。さらに、ステレン、 α -メチルスチレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル等を共重合成分とすることができる。

【0012】本願において使用するアジリジン系架橋剤は、1分子中に少なくともアジリジン基または置換アジリジン基を2個以上有する化合物であり、例えば、N,N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリ

3

ジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパンート
 リーβ-アジリジンプロピオネート、ビスイソフタロ
 イル-1- (2-メチルアジリジン)、トリ-1-アジ
 リジンホスフィンオキサイド、N, N'-ジフェニル
 スタン-4, 4'-ビス (1-アジリジンカルボキシア
 ミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス (1-アジ
 リジンカルボキシアミド)、トリス-1- (2-メチル
 アジリジン) ホスフィン、トリメチロールプロパンート
 リーβ- (2-メチルアジリジン) プロピオネート等が挙
 げられる。これらの2種以上のアジリジン系架橋剤を併
 用してもよい。

【0013】アジリジン系架橋剤の含有量は、アクリル
 系樹脂100重量部に対して、0.01~2重量部の範
 囲で使用される。含有量が0.01重量部未満の場合に
 は、架橋が充分でなく、粘着剤の凝集力が得られない。
 2重量部を越える場合は、架橋がすみ過ぎて、粘着力
 が極端に低下してしまう。

【0014】本願において使用する金属系架橋剤は、多
 価の金属キレート化合物であり、例えば、金属成分とし
 ては、Zn、Cd、Co、Ni、Cu、Ca、Sn、B
 a、Ti、Cr、Mn、Al、Si、Pb、Zr、M
 o、W等が挙げられ、キレート成分としては、アセチレ
 ン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチ
 ル、サリチル酸メチル、酒石酸メチル、4-ヒドロキシ
 -4-メチル-2-ペンタノン、ジエタノールアミン、
 N, N'-ジエチルエタノールアミン、マロン酸ジエチル
 エステル等が挙げられる。

【0015】金属系架橋剤の含有量は、アクリル系樹脂
 100重量部に対して、0.001~5重量部の範囲で
 使用される。含有量が0.001未満の場合には、架橋
 が充分でなく、粘着剤の凝集力が得られない。5重量部
 を越える場合は、架橋がすみ過ぎて、粘着力が極端に
 低下してしまう。

【0016】本願においては、アジリジン系架橋剤、金
 属系架橋剤の中から2種類以上を併用することができる。
 アジリジン系架橋剤と金属系架橋剤とを併用する場
 合の含有割合は一概には決め難く、各々の上限を越えな
 い範囲で予め実験によって決定すべきである。

【0017】本願において使用するアルコールまたはア
 ミンとしては、沸点が100~250℃のアルコール、
 アミンが挙げられ、例えば、イソアミルアルコール、ヘ
 キシルアルコール、ヘプタノール、オクタノール、ノニ
 ルアルコール、デカノール、シクロヘキサノール等の2
 価のアルコールや、エチレングリコール、プロピレング
 リコール、ヘキサジオール等の2価アルコール、ジ-
 n-プロピルアミン、アニリン、エタノールアミン等の
 1級もしくは2級のアミン化合物が挙げられ、水を含め
 たこれら化合物の中から2種以上の化合物を併用しても
 よい。

【0018】アルコールおよび/またはアミンの含有量

4

は、アクリル系樹脂100重量部に対して、0.05~
 2重量部の範囲で使用される。含有量が0.05重量部
 未満の場合には、基材への密着性改良効果が充分でな
 く、2重量部を越える場合は、乾燥工程でアルコール、
 アミンの蒸発が不充分となり、粘着物性に悪影響を及ぼ
 す。

【0019】水の含有量は、アクリル系樹脂100重量
 部に対して、0.1~10重量部の範囲で使用される。
 水とアルコール、アミンとを併用する場合の含有割合に
 ついても、各々の上限を越えない範囲で予め実験にて決
 める必要がある。

【0020】その他、本願においては、上記の他に、ロ
 ジン系樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、
 インデン樹脂、フェノール樹脂等の粘着付与剤、各種着
 色剤、老化防止剤、充填剤等が混合されてもよい。

【0021】

【作用】本願の発明においては、カルボキシル基含有樹
 脂に、アジリジン系架橋剤または金属系架橋剤より選ば
 れる架橋剤1種以上と、水、沸点100~250℃のアル
 コールまたは1級もしくは2級のアミンより選ばれる
 化合物1種以上とを含有することにより、アクリル系樹
 脂の架橋点であるカルボキシル基に水やアルコールやア
 ミンが配位する。また、高沸点であるため、乾燥ゾーン
 でもスピードが遅い。これらのことにより、アジリジン
 系架橋剤や金属系架橋剤のアクリル樹脂の架橋点への反
 応スピードが下がり、基材への密着性が改善される。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

(1) (メタ)アクリル酸エステル系共重合体の製造
 温度計、攪拌機、冷却管および滴下漏斗を備えた反応器
 に、n-ブチルアクリレート70重量部、2-エチルヘ
 キシルアクリレート28.5重量部、アクリル酸1.5
 重量部、ラウリルメルカプタン0.2重量部、酢酸エチ
 ル80重量部を仕込み、攪拌しながら窒素ガスにて器内
 の空気を置換した後、系の沸点まで昇温し還流させた。
 次に、滴下漏斗より、過酸化ベンゾイル0.1重量部
 の酢酸エチル溶液5重量部を5分割して1時間毎に投入
 して反応させ、5分割目投入後3時間還流状態を維持し
 て熟成を行い、共重合体溶液を得た。

【0023】(2) 粘着剤溶液の製造
 上記共重合体溶液に、ロジン系の粘着付与剤(荒川化学
 社製：商品名「スーパーエステルA-115」)20重
 量部と酢酸エチル65重量部を加え溶解して粘着剤溶液
 を得た。この溶液の固形分は45.0重量%、20℃に
 おける粘度は5000cpsであった。

【0024】(3) 粘着テープの製造
 粘着剤溶液の固形分100重量部に、アジリジン系架橋
 剤としてのN, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス
 (1-アジリジンカルボキシアミド) (相互薬工社製：

商品名「HDU」) 0.1重量部と、 n -ブチルアルコール1重量部とを混合したものを、基材としての厚さ25 μ mのPETフィルムに、塗工量30g/m²になるように塗布し、110℃で4分間乾燥させ、20℃、65%RHで1日間養生させて、粘着テープを製造した。

【0025】(4) 粘着性試験

SUS304の板に、テープを貼付し、80℃で20分間経過した後、80℃の条件下で、JIS Z0237に準じて、剪断保持性の試験を行った。接着面積は20×20mmで荷重は1kgの条件にて行った。その結果を表1に示す。なお、1時間未満で基材と粘着剤層の界面で剥離し落下するものは密着性不良(×)とし、1時間以上保持するものは密着性良好(○)とした。

実施例2

アルコールの代わりに、アミルアミン1重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例3

アジリジン系架橋剤としてのHDU 0.1重量部を0.2重量部とし、 n -ブチルアルコール1重量部を n -オクタノール0.2重量部とし、基材を25 μ mの延伸ポリプロピレン(OPP)フィルムとしたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例4

アジリジン系架橋剤の代わりに金属系架橋剤としてのアセチルアセトンアルミニウム塩0.3重量部を添加し、 n -ブチルアルコール1重量部を n -オクタノール0.2重量部とし、基材を5mm厚みの1.5倍発泡のポリエチレン発泡体としたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例5

アジリジン系架橋剤の代わりに、金属系架橋剤の酢酸亜鉛0.5重量部を添加し、 n -ブチルアルコール1重量部を n -オクタノール0.2重量部とし、基材を25 μ mのOPPフィルムとしたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例6

アジリジン系架橋剤としてのHDU 0.1重量部を、アジリジン系架橋剤としてのHDU 0.05重量部および金属系架橋剤としてのアセチルアセトンアルミニウム塩0.05重量部を併用したこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例7

n -ブチルアルコール1.0重量部の代わりに、 n -ブチルアルコール0.5重量部およびアミルアミン0.5重量部を併用したこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

比較例1

n -ブチルアルコールを混合しないこと以外は実施例1と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

比較例2

n -オクタノールを混合しないこと以外は実施例3と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

比較例3

n -オクタノールを混合しないこと以外は実施例4と同様にして粘着テープを製造し、剪断保持性の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	架橋剤		添加剤		基材	密着性
	種類	添加量	種類	添加量		
実施例 1	H DU	0.1重量部	n-ブチルアルコール	1.0重量部	PET	○
実施例 2	H DU	0.1 "	アミルアミン	1.0 "	PET	○
実施例 3	H DU	0.2 "	n-オクタノール	0.2 "	OPP	○
実施例 4	アセチルアセトンAl塩	0.3 "	n-オクタノール	0.2 "	発泡体	○
実施例 5	酢酸亜鉛	0.5 "	n-オクタノール	0.2 "	OPP	○
実施例 6	H DU アセチルアセトンAl塩	0.05 " 0.05 "	n-ブチルアルコール	1.0 "	PET	○
実施例 7	H DU	0.1 "	n-ブチルアルコール	0.5 " 0.5 "	PET	○
比較例 1	H DU	0.1 "	—	—	PET	×
比較例 2	H DU	0.2 "	—	—	OPP	×
比較例 3	アセチルアセトンAl塩	0.3 "	—	—	発泡体	×

○：基材と粘着剤層の界面で剝離し落下
×：基材と粘着剤層の界面で剝離し落下

【0027】表1からも明らかな如く、本願の実施例の場合には、いずれも密着性が改善されているのに対して、比較例の場合には、いずれも密着性が悪かった。

【0028】

【効果】本願の発明においては、上記の如き構成とされているので、カルボキシル基を含有するアクリル系樹脂

への反応性の高いアジリジン系架橋剤や金属系架橋剤を用い、しかも併用する水、アルコールまたはアミンの作用により基材への密着性が改善されたアクリル系粘着剤組成物、粘着加工品を提供し、アクリル系粘着加工品を製造することができる。